

## 전기-페톤 공정에 의한 페놀의 전기화학적 분해

김동석 · 박영식\*†

대구가톨릭대학교 환경과학과, \*대구대학교 보건환경전공  
(2009. 4. 30. 접수/2009. 5. 14. 수정/2009. 5. 27. 채택)

## Electrochemical Degradation of Phenol by Electro-Fenton Process

Dong-Seog Kim · Young-Seek Park\*†

Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu

\*Department of Health & Environment, Daegu University

(Received April 30, 2009/Revised May 14, 2009/Accepted May 27, 2009)

### ABSTRACT

Oxidation of phenol in aqueous media by electro-Fenton process using Ru-Sn-Sb/graphite electrode has been studied. Hydrogen peroxide was electrically generated by reaction of dissolved oxygen in acidic solutions containing supporting electrolyte and  $Fe^{2+}$  was added in aqueous media. Phenol degradation experiments were performed in the presence of electrolyte media at pH 3. Effect of operating parameters such as current, electrolyte type (NaCl, KCl and  $Na_2SO_4$ ) and concentration,  $Fe^{2+}$  concentration, air flow rate and phenol concentration were investigated to find the best experimental conditions for achieving overall phenol removal. Results showed that current of 2 A, NaCl electrolyte concentration of 2 g/l, 0.5 M concentration of  $Fe^{2+}$ , air flow rate of 1 l/min were the best conditions for mineralization of the phenol by electro-Fenton.

**Keywords:** electro-Fenton, phenol,  $H_2O_2$ , electrolyte,  $Fe^{2+}$

### I. 서 론

페놀 화합물들은 환경오염의 주요 물질 가운데 하나로 미국 및 여러 나라에서 인체에 대한 유해성 때문에 강력하게 규제되고 있다. 페놀 및 페놀 유도체들은 석유 및 석탄 정제, 의약, 플라스틱 및 합성수지, 목재 보존처리, 금속 코팅, 염색, 펄프 및 종이 제조, 그리고 페놀 코팅 생산물을 포함한 다양한 공정으로부터 배출되는 폐수 속에 함유되어 있다. 이들 화학물질들은 사고에 의한 유출 또는 가솔린 구성 물질들과 제조제의 분해 과정을 통해 중간물질들의 축적을 통해 환경으로 배출된다.<sup>1,2)</sup>

페놀은 하천수에 유입될 경우 0.005 mg/l의 극히 낮은 농도에서도 특유의 불쾌한 냄새를 발생시키며, 특히 상수 원수의 정수시 염소와 결합하여 독성과 악취가 더

강한 클로로페놀을 형성하기 때문에 음용수 인체에 나쁜 영향을 주게 된다. 따라서 우리나라 먹는 물 수질기준에서는 냄새를 고려하여 0.005 mg/l 이하로 규제하고 있고 세계보건기구(WHO)의 가이드라인은 0.001-0.3 mg/l로 설정하고 있다. 미국에서는 사염화탄소, 클로로포름과 페놀을 미국 EPA에서 지정한 우선제거대상 오염물질로 규정하고 지표수의 정화기준을 0.001 mg/l 이하로 정하고 있다. 난분해성인 페놀류는 생태계에서 생물학적으로 축적되고 지속되는 경향이 있어 효율적인 관리가 필요하다.<sup>3-5)</sup>

수계에서 발생하는 페놀을 제거하기 위하여 많은 연구가 수행되어 왔다. 대표적인 방법은 물리·화학적 방법, 생물학적 처리법, 소각법, 습식공기산화 공정(wet air oxidation process) 및 고급산화 공정(advanced oxidation process) 등이 있다. 생물학적 처리는 운전비는 적게 들지만 건설비가 많고 폐수의 특성 및 농도에 따라 처리 비용 및 제거효율에 큰 차이를 나타내고 미생물에 독성을 나타내기 때문에 완전처리가 어렵다. 물리·화학적 처리는 초기 건설비가 적은 대신 운전비가

\*Corresponding author : Department of Health & Environment, Daegu University  
Tel: 82-53-650-8043, Fax: 82-53-650-8049  
E-mail : ysparkk@daegu.ac.kr

높고 제거효율이 낮다.<sup>6,7)</sup>

습식공기산화 공정은 생물학적으로 처리하기에는 고농도이고 소각 처리하기에는 저농도인 난분해성 물질을 효과적으로 처리하기 위한 공정으로, 소요 동력이 많고 처리할 폐수의 부식성으로 인해 반응기의 재질 선택이 어려운 단점이 있다. 고급산화 공정은 수산화 라디칼(OH·)을 중간 생성물질로 생성하여 수중 오염물질인 유기물을 산화 처리하는 방법을 말하며, 오존에 pH를 조절하거나 과산화수소, 자외선 등을 첨가하여 수산화 라디칼(OH·)을 생성시켜 산화력을 증대시키는 방법이다. 고급산화 공정은 기존 산화제인 염소나 이산화염소, 과망간산칼륨, 보다 훨씬 강한 산화력을 가지고 있는 장점이 있다. 그러나 고농도의 산업폐수를 대량으로 처리하기에는 경제성 및 기술적 문제점들이 있어 아직까지 널리 이용되지 못하고 있는 실정이다.<sup>8,9)</sup>

최근 전기화학적 공정이 다양한 산업분야에서 적용되고 있는 추세에 있으며, 환경 분야의 경우 수처리 분야에서 전기화학적 방법에 대해 관심이 고조되고 있다. 전기화학적 처리는 폐수에 전극을 통하여 전기에너지를 가할 때 전극과 용액의 계면에서 일어나는 산화, 환원, 분해 및 석출의 전극반응과 반응 생성물에 의한 응집, 부상 및 흡착 작용으로 오염물질을 처리하는 처리법이다. 전기화학적 처리는 수중에 존재하는 전해질의 종류 및 농도와 용액을 통과하는 전기량에 의해 처리효율이 결정된다. 전기화학적 처리는 유기물 처리에 있어 활성탄 흡착, 열적 또는 화학적 산화 및 생물학적 처리에 비하여 저온조작이 가능하고 반응속도가 빠르며, 고가의 유해한 산화제가 필요 없다는 장점이 있다.<sup>10)</sup>

최근에는 전기화학적 수처리에서의 오염물질 제거율을 높이기 위해 전기분해 반응 효율과 경제성을 증가시키려는 전기-펜톤(electro-Fenton)에 대한 연구가 진행 중이다. 전기-펜톤 반응은 과산화수소와 Fe<sup>2+</sup>를 첨가하는 방법, 철 전극을 이용하여 철 이온을 발생시키고 과산화수소를 첨가하는 방법, 과산화수소를 전기분해에서 발생시키고 Fe<sup>2+</sup>를 첨가하는 방법, 철 전극과 과산화수소 발생 전극을 이용하는 시약 무첨가 방법 등이 있다.<sup>11)</sup> 특히, 과산화수소를 전기분해에서 발생시키고 Fe<sup>2+</sup>를 첨가하는 전기-펜톤 공정의 경우 음극을 흑연 전극으로 사용할 경우 흑연 전극에서의 과산화수소 발생량이 높은 것으로 알려져 있다.<sup>12)</sup>

따라서 본 연구는 다양한 전기-펜톤 방법 중에서 불용성인 촉매성 산화물 전극(DSA, Dimensionally Stable Anode)을 양극으로, 흑연을 음극으로 사용하여 과산화수소를 전극에서 발생시키고 Fe<sup>2+</sup>를 첨가하는 전기-펜

톤 반응을 적용하여 페놀 용액의 분해 정도를 관찰하여 난분해성 물질 처리를 위한 기초자료로 활용하고자 하였다.

## II. 연구방법

### 1. 실험 재료 및 실험 방법

실험에 사용한 반응기는 회분식으로 제작하였으며 양극과 음극은 각각 두께가 1 mm이고 63×115 mm 크기의 메시형 Ru-Sn-Sb전극과 두께가 5 mm인 흑연 전극을 사용하였으며, 전극 사이의 간격은 5 mm로 유지하였다. 반응기의 부피는 1 l, 반응기 내에서의 교반을 위하여 교반기로 교반하였으며, 실험에 따라 에어 펌프를 사용하여 0-3 l/min의 공기를 주입하였다(Fig. 1). Ru-Sn-Sb전극은 RuCl<sub>3</sub> hydrate 2 g을 기준으로 SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O와 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 mol비로 1:8:1으로 비율을 맞춘 후 농염산(35%) 용액과 2-propanol을 1:1로 혼합한 용액 100 ml에 넣고 혼합하였다. 붓으로 코팅액을 메시형 Ti판에 도포한 후 80°C로 유지되는 건조기에서 30분 동안 건조시키고, 450°C로 유지되는 전기로에서 5분 동안 소성시킨 뒤 상온으로 냉각시켰다. 이 과정을 20회 반복하고 최종적으로 450°C로 유지되는 전기로에서 1시간동안 소성시켜 전극을 제조하였다. 직류 전원공급기(Hyunsung E&E, 50 V 20 A)를 이용하여 전극에 전원을 공급하였다. 모든 실험은 pH 3에서 수행하였다.

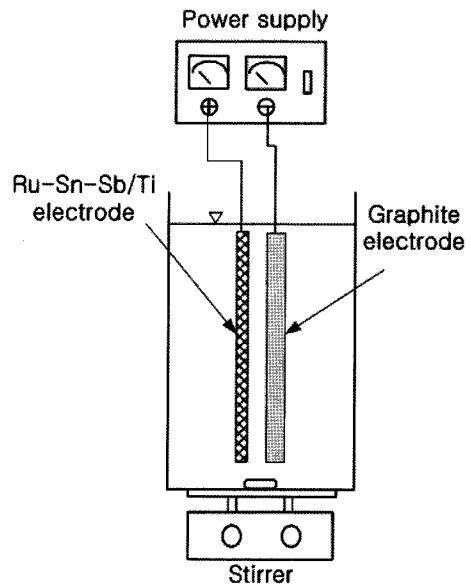


Fig. 1. Schematic diagram of electrochemical reactor.

2. 분석 및 측정

페놀 농도 분석은 HACH DR 2800 spectrophotometer를 이용하여 500 nm에서 Standard methods<sup>13)</sup>의 direct photometric method에 의해, COD 분석은 Standard methods<sup>13)</sup>에 준하여 수행하였다. 과산화수소의 측정은 1 M NaOH 50 μl를 첨가하여 phenol red를 알칼리 용액으로 발색시켜 UV-Vis spectrophotometer(Genesisys 5, Spectronic)를 사용하여 596 nm에서 흡광도를 측정하고, 과산화수소 표준용액으로 작성한 검량선과 비교하여 농도를 구하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 페놀의 분해에 미치는 전류와 전해질 종류의 영향

초기 페놀 농도를 25 mg/l(COD 농도로 환산 59.5 mg/l)로 유지하고, 전해질로 NaCl을 2 g/l, pH를 3, 전류를 1 A로 유지한 전기분해 공정과 여기에 1.25 mM의 Fe<sup>2+</sup>를 첨가한 전기-페톤 공정에서 페놀의 COD 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 전기분해 공정의 경우 180분 후 COD는 36.4 mg/l, 반면 전기-페톤 공정은 15.7 mg/l로 나타나 각각 38.8%, 73.6%의 제거율을 보여 전기-페톤 공정의 처리율이 2배 가량 높은 것으로 나타나 전기분해 공정에 Fe<sup>2+</sup>를 소량 첨가한 전기-페톤 공정은 페놀과 같은 난분해성 폐수 처리에 효과적인 것으로 생각되었다.

Fig. 3은 NaCl 농도를 2 g/l, Fe<sup>2+</sup> 농도를 1.25 mM로 유지한 조건에서 전류를 0.5-2.5 A로 변화시켰을 때 페놀의 COD 변화(a)와 생성된 과산화수소 농도(b)를 나타내었다. 그림에서 보듯이 전류가 0.5 A에서 2 A로 증가하면서 COD가 감소하였으나 2.5 A로 증가하면서

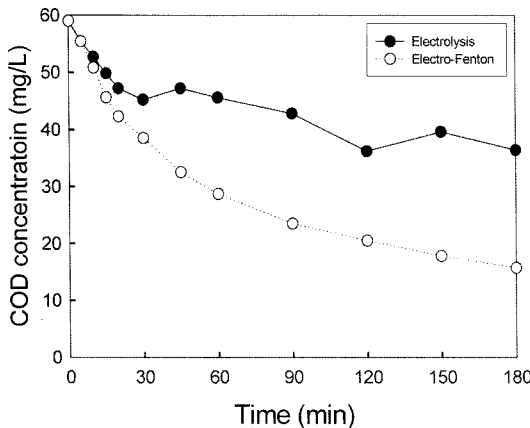


Fig. 2. Comparison of electrolysis and electro-Fenton process for the COD concentration (current, 1 A; NaCl, 2 g/l).

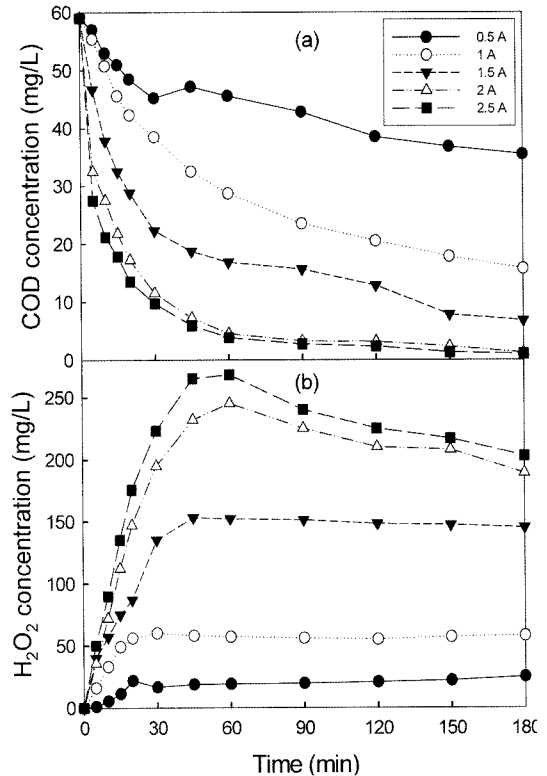


Fig. 3. Effect of current on COD and generated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration in electro-Fenton process (NaCl, 2 g/l; Fe<sup>2+</sup> conc., 1.25 mM).

증가 폭이 감소되어 최적 전류는 2 A인 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 본 연구의 전극 시스템과 유사한 Ru-흑연 전극을 이용한 전기분해 반응에서 염료인 Rhodamine B의 제거에서 최적 전류가 존재한다고 보고한 박<sup>14)</sup>의 연구 결과와 비교할 때 일반적인 전기분해 반응과 같이 전기-페톤 반응에서도 최적 전류가 존재하는 것으로 판단되었다.

실험한 모든 전류에서 반응 40-60분까지 COD 농도가 빠르게 감소하다 그 이후의 시간에서 COD 농도 감소가 느려지는 현상을 나타내었다. 이는 전기분해를 이용한 페놀 제거에서 페놀이 분해되어 바로 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 되는 것이 아니라 여러 단계의 중간 생성물을 거치게 되는데, 생성되는 중간 생성물의 종류에 따라 최종 산물로의 분해가 느려지기 때문인 것으로 사료되었으며, 이의 확인을 위해서는 추후 중간 생성물을 분석할 필요성이 있는 것으로 판단되었다.<sup>15)</sup>

Fig. 3(b)에 전류 변화에 따른 생성 과산화수소 농도를 나타내었다. 전류가 증가하면서 생성되는 과산화수소 농도도 증가하는 경향을 보였으나, 전류가 2 A에서

2.5 A로 증가하면서 생성되는 과산화수소 농도증가량은 줄어드는 경향을 보였다. 이와 같은 경향은 양극과 음극 모두 Ru-Sn-Ti 전극을 이용한 전기분해 반응에서도 과산화수소 생성에 대한 최적 전류가 존재한다고 보고한 김 등<sup>16)</sup>의 결과와 같은 경향을 나타내었다. 생성 과산화수소 농도가 최고 농도에 도달하는 시간은 전류가 증가할수록 느려졌으며, 최고 농도 도달된 후 일정하게 유지되는 경향을 보였다. Machara 등<sup>17)</sup>도 전류 증가에 따라 생성 과산화수소 농도가 증가하지만 일정 전류 이상에서는 과산화수소 농도 증가율이 줄어든다고 보고한 결과와 유사하였다.

펜톤 반응에서 펜톤 시약의 효율은 유기와 무기 화합물의 성질과 농도에 의해 영향 받는 것으로 알려져 있다. 유기 용질과 그들의 산화부산물(즉, R·, Roo· 라디칼, 퀴논류, 수산화기가 붙은 유도체와 카르복시 산)는 Fe(II)/과산화수소와 Fe(III)/과산화수소 공정의 효율에 영향을 줄 수 있다. 폐수 속에 존재하거나(Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 등) 시약(FeSO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 등)으로 첨가한 무기 음이온의 존재는 전기-펜톤 공정의 총괄 반응속도에 큰 영향을 미친다.<sup>18)</sup> Fig. 4에 전해질의 영향을 고찰하기 위하여 2 g/l의 NaCl 용해시의 전기전도도 3.89 mS를 기준으로 같은 전기전도도를 가지도록 KCl 및 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 첨가하여 폐놀의 COD 분해에 미치는 전해질의 영향에 대해 고찰하였다. 그림에서 보듯이 폐놀의 COD 농도 변화는 NaCl > KCl >> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 나타나 Cl<sup>-</sup>이 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>보다 성능이 우수한 것으로 나타났고, 같은 Cl<sup>-</sup> 중에서 NaCl이 KCl 보다 우수한 것으로 나타났으며, 향후 실험에서는 전해질로 NaCl을 사용하여 실험하였다. 이와 같은 결과는 전기-펜톤 반응에서 황산이

온이나 염소이온보다 과염소산 이온에서 오렌지2 탈색이 더 빠르다고 보고한 Daneshvar 등<sup>19)</sup>의 연구결과(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 및 펜톤 반응을 이용한 Atrazine 제거에서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ≈ ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>라고 보고한 Latt 등<sup>20)</sup>의 결과 일부분과 유사하였다. Daneshvar 등<sup>19)</sup>은 0.05 M의 황산 이온 존재 하에서 첨가한 1 mM Fe<sup>3+</sup>의 약 80%가 착물이 되었고 반면 0.05 M Cl<sup>-</sup>에서 약 20%가 착물화되어 황산 이온 존재 하에서 염료 제거속도는 염소 존재시보다 느리다고 보고한 결과로 볼 때 수중의 이온이 철과 결합이 펜톤 반응의 성능에 영향을 주는 것으로 판단되었다.

한편 Kiwi 등<sup>21)</sup>은 Fe(III)/과산화수소 반응에서 Cl<sup>-</sup> 첨가가 Orange II의 탈색 속도를 크게 저해하였다고 보고하였고, Lipczynska-Kochany 등<sup>22)</sup>은 중성 부근의 pH에서 Fe(II)/과산화수소 반응에서 4-chlorophenol의 산화에서 산화속도는 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> ≈ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Cl<sup>-</sup> >> HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 순서라고 보고하였고, Tang과 Huang<sup>23)</sup>은 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서의 펜톤 반응에서 2,4-dichlorophenol의 산화에서 염소 이온의 저해작용을 보고하는 등 일반적인 펜톤 반응에서 염소 이온이 존재 시 펜톤 반응에 저해작용을 나타내는 것으로 생각되었다. 그러나 일반적인 전기분해 반응에서는 염소계 전해질은 수중에서 산화력이 높은 차아염소산이나 차아염소산 이온을 형성하여 산화반응이 증진되고 미생물 살균에도 사용하는 등 가장 많이 사용하고 있는 전해질이 지만 유기물과 염소가 결합하여 염소화합물이 발생할 수 있는 우려가 있어 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하여 염소화합물 발생을 억제하기도 한다.<sup>24)</sup>

따라서 상기의 연구결과를 종합해보면 펜톤 공정의 경우 염소는 반응을 저해하지만, 전기분해 반응의 경우 산화제 생성으로 반응을 촉진시키므로 전기분해 반응과 펜톤 반응이 결합된 전기-펜톤 반응에서의 염소의 역할은 저해와 촉진 반응 사이에 있을 것으로 생각되었다. 본 연구에서는 전기분해 반응이 주반응이므로 염소의 반응촉진 반응이 우세한 것으로 판단되었다. 본 연구에서는 환경문제에 대한 고려 때문에 전해질로 과염소산 이온을 사용하지 않았다.

**2. 폐놀의 분해에 미치는 NaCl과 Fe<sup>2+</sup> 농도의 영향**

Fig. 5에 전류를 2 A, Fe<sup>2+</sup> 농도를 1.25 mM로 유지한 조건에서 NaCl 농도가 폐놀의 COD 농도(a)와 과산화수소 생성(b)에 미치는 영향을 나타내었다. Fig. 5(a)에서 보듯이 NaCl 농도가 1 g/l에서 2 g/l로 증가하면서 초기반응속도가 증가하였고, 반응종결농도도 감소하였다. 그러나 2 g/l 이상의 NaCl 농도에서는 COD 값이

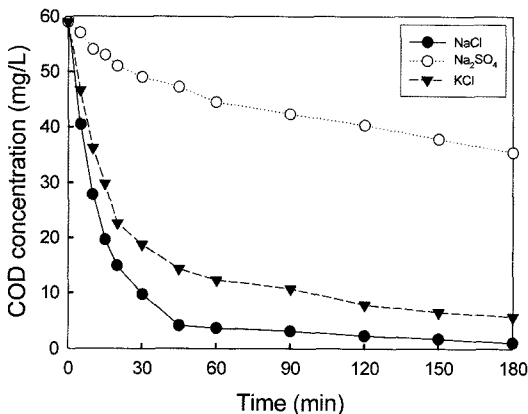


Fig. 4. Effect of electrolyte type on COD concentration in electro-Fenton process (current, 2 A; conductivity, 3.89 mS; Fe<sup>2+</sup> conc., 0.5 mM).

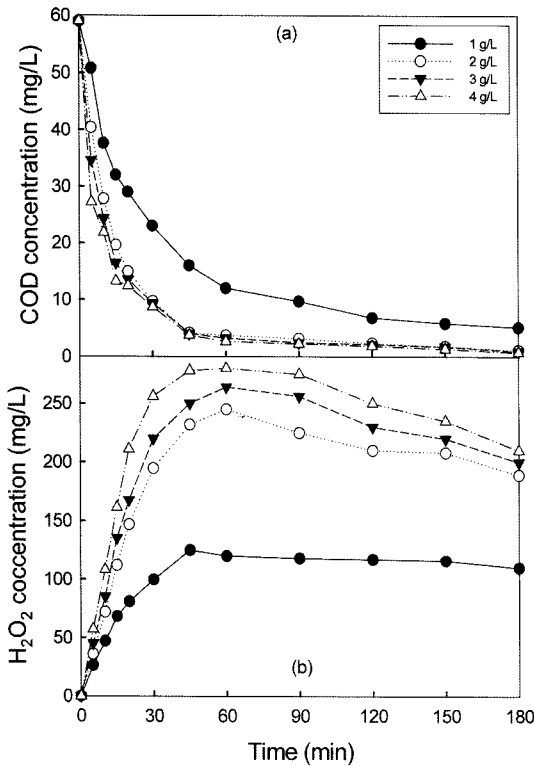


Fig. 5. Effect of NaCl dosage on COD and generated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration in electro-Fenton process (current, 2 A; Fe<sup>2+</sup> conc., 1.25 mM).

비슷하여 최적 NaCl 농도는 2 g/l로 나타났다. Fig. 5(b)에 NaCl 농도 증가에 따른 과산화수소 농도 변화를 나타내었다. NaCl 농도가 1 g/l에서 2 g/l로 증가하면서 생성된 과산화수소 농도는 2배에 가까웠다. 그러나 2 g/l 이상의 NaCl 농도에서는 과산화수소 농도 증가량이 둔화되었다. 이는 activated carbon fiber를 음극으로 사용하여 Acid Red 14를 전기-펜톤 공정으로 처리할 때 일정 농도 이상의 전해질(NaCl) 농도에서 생성되는 과산화수소 농도가 거의 일정하였다는 Wang 등<sup>25)</sup>의 보고와 유사한 결과를 얻었다. NaCl 농도가 2 g/l 이상에서도 과산화수소 농도가 조금 증가하기 때문에 Fig. 5(a)의 최적 NaCl 농도에 따른 COD 농도 변화와 정확하게 일치하지는 않지만 생성된 과산화수소 농도와 COD 변화가 상관관계가 있는 것으로 나타났다.

Fig. 6에 전류를 2 A, NaCl 농도를 2 g/l로 유지한 조건에서 Fe<sup>2+</sup> 농도 변화에 따른 폐놀의 COD 변화를 나타내었다. Fe<sup>2+</sup>가 첨가되지 않았을 경우 180분의 반응시간 후 10%정도의 COD가 제거되지 않은 것으로

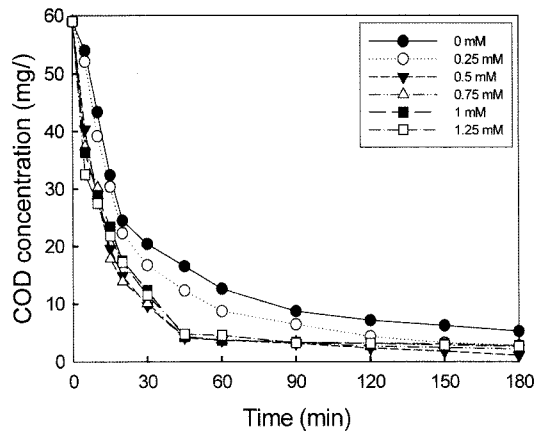


Fig. 6. Effect of Fe<sup>2+</sup> dosage on COD concentration in electro-Fenton process (current, 2 A; NaCl, 2 g/l).

나타났으나 0.25 mM의 Fe<sup>2+</sup>만 첨가되어도 반응종결농도를 줄여주는 역할을 하는 것으로 나타났고, 0.5 mM의 Fe<sup>2+</sup> 첨가시 초기반응속도를 증가시키고 반응종결농도를 감소시키는 것으로 나타났다. Fe<sup>2+</sup>가 0.5 mM에서 0.75 mM로 증가되면서 COD 농도감소 효과는 거의 없는 것으로 나타나 최적의 Fe<sup>2+</sup> 농도는 0.5 mM로 생각되었다.

일반적인 펜톤 반응에서는 Fe<sup>2+</sup>와 과산화수소를 동시에 투입하기 때문에 최적 Fe<sup>2+</sup>/과산화수소비가 존재하지만 철 첨가 전기-펜톤 반응에서는 Fe<sup>2+</sup>는 반응초기에 투입하지만 과산화수소는 전극에서 생성되며 시간에 따라 생성 농도가 증가하며 대부분의 반응이 끝나는 시간에 최대 과산화수소생성 농도에 도달되기 때문에 최적 Fe<sup>2+</sup>/과산화수소비를 결정하기는 어려운 것으로 생각되었다.

Fe<sup>2+</sup>는 음극에서 연속적으로 Fe<sup>3+</sup>가 환원되어 재생되지만 과산화수소도 같이 생성되는 경우 재생속도가 느려져서 최근에는 아래 식 (1)과 같이 UV를 조사하여 Fe<sup>2+</sup>를 재생함과 동시에 OH 라디칼을 생성하는 공정이 개발되었다.<sup>26)</sup> 본 연구에서도 Fe<sup>2+</sup> 재생에 대한 정확한 내용은 Fe<sup>2+</sup> 농도를 측정하지 못해 정확한 것은 알 수 없었지만 음극에서의 Fe<sup>2+</sup> 재생은 제한적이라고 판단되었다.

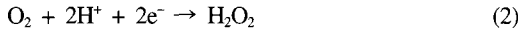


또한 Fig. 6으로 판단할 때 본 연구에서의 전기-펜톤 반응에서 주반응은 전기분해 반응이며, 전극에서 생성되는 과산화수소는 Fe<sup>2+</sup>첨가를 통하여 OH 라디칼을 생성하는 펜톤 반응은 초기분해속도를 높여주고 반응종결농도는 낮추어주는 보조 반응의 역할을 하는 것으로

판단되었다. 따라서 반응 초기의 느린 과산화수소 생성 속도를 높이면 전기-페톤 공정에서 페톤 반응의 속도가 훨씬 높아질 것으로 사료되었다.<sup>27)</sup>

**3. 페놀 분해에 미치는 공기공급량과 페놀 농도의 영향**

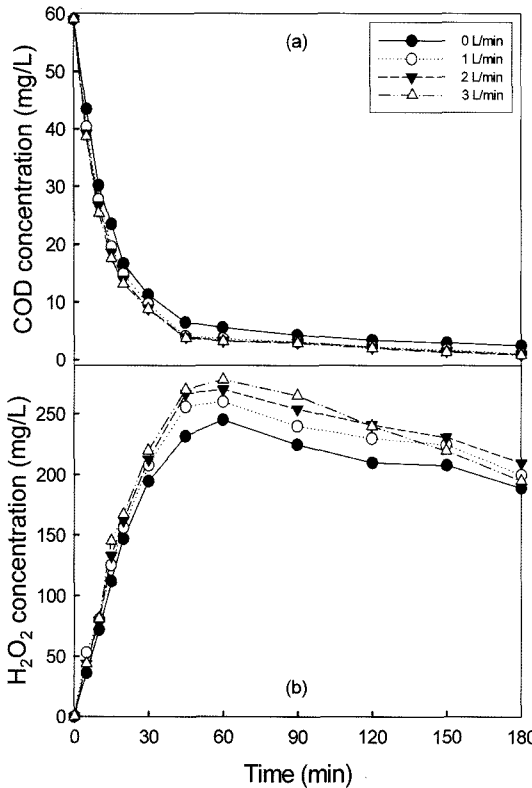
과산화수소는 전기분해 반응에서 식 (2)과 같이 물의 전기분해에 의해 음극에서 생성된 H<sup>+</sup>와 양극에서 생성되거나 용존하는 산소의 환원에 의해 음극에서 발생한다.<sup>28)</sup>



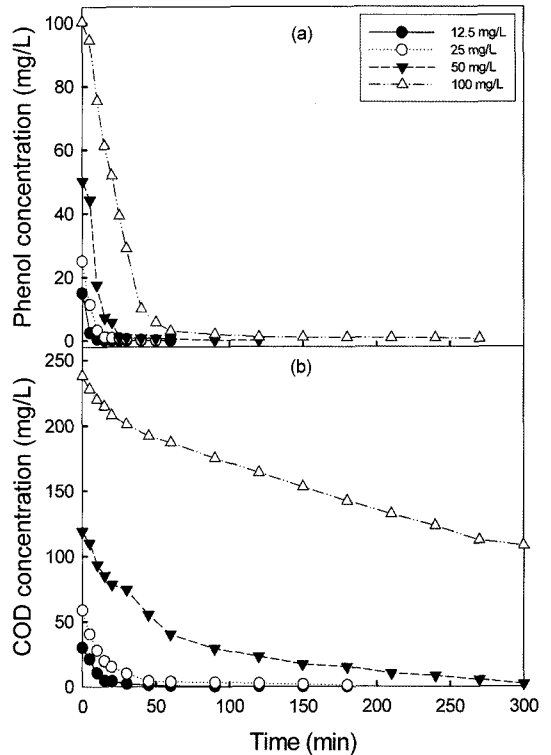
Maehara 등<sup>17)</sup>은 과산화수소 생성량을 증가시키기 위하여 HCl을 첨가한 결과 HCl 농도 증가에 따라 전극에서 생성된 과산화수소 농도가 증가하였는데, 이는 HCl 첨가로 인하여 수중의 H<sup>+</sup> 이온의 농도가 높아지며 H<sup>+</sup> 이온이 과산화수소 생성 반응에 참여하여 과산화수소 생성 농도가 높아졌다고 보고하였다. 그러나 전기-페톤 공정에서 과산화수소 생성을 증가시키기 위해서는 산소를 공급하여 과산화수소 생성량을 높이는 것

이 일반적인 방법이다.<sup>29)</sup> 따라서 본 연구에서는 교반을 위해 교반하는 대신 공기를 공급하여 교반과 수중의 용존산소 농도를 높여 페놀의 COD 분해와 과산화수소 생성에 미치는 영향을 고찰하여 Fig. 7(a)와 (b)에 나타내었다.

Fig. 7(a)에서 보듯이 공기공급량이 0에서 1 l/min으로 증가하면서 페놀의 COD반응종결농도가 감소하는 것으로 나타났으며, 1 l/min 이상의 공기공급량에서는 COD 농도 감소효과가 없는 것으로 나타나 최적 공기공급량은 1 l/min으로 나타났다. Fig. 7(b)에 공기공급량 증가에 따른 과산화수소 생성농도를 나타내었다. 공기공급량이 증가하면서 과산화수소 생성량이 증가하였으며 공기공급량이 1 l/min으로 증가할 때의 과산화수소 생성량 증가가 가장 높은 것으로 나타났다. 그러나 공기가 공급되지 않은 경우와 공기가 공급되는 경우의 과산화수소 생성 농도 차이는 크지 않은데 이는 공기를 공급하지 않아도 전기분해에 의해 크기가 μm인 산소가 전극에서 연속적으로 생성되고 이 산소가 과산화수소 생성에 이용되기 때문에 공기공급량 차이에 따른 과산화



**Fig. 7.** Effect of air flow rate on COD and generated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration in electro-Fenton process (current, 2 A; Fe<sup>2+</sup> conc., 0.5 mM; NaCl, 2 g/l).



**Fig. 8.** Effect of initial phenol concentration on phenol and COD concentration in electro-Fenton process (current, 2 A; Fe<sup>2+</sup> conc., 0.5 mM; NaCl, 2 g/l).

수소 생성농도는 크지 않은 것으로 생각되었다.

공기공급량이 3 l/min인 경우 반응시간 120분 후부터 과산화수소 생성량이 감소하여 180분에는 0 l/min에 비슷한 과산화수소 농도를 보였다. 이는 다량의 공기주입으로 인해 과산화수소 생성에 기여하는 것보다 생성된 과산화수소가 기포 형태로 공기 중으로 배출시키는 역할을 하기 때문인 것으로 사료되었다. 이는 Pt-흑연 전극을 이용한 직접 염료가 함유된 폐수 처리에서 산소 공급속도 증가에 따라 색도 제거율이 증가하지만 일정 산소 공급속도 이상에서는 일정하였다고 보고한 Wang 등<sup>30)</sup>의 결과와 유사하였다.

페놀 농도가 처리에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 Fig. 8에 페놀 농도를 12.5, 25, 50 및 100 mg/l로 변화시키면서 시간에 따른 페놀 농도 변화(a)와 COD 변화(b)를 나타내었다. 페놀 농도는 반응시간에 따라 빠르게 감소하였으며, 99% 제거에 소요되는 시간은 각각 15분, 40분, 60분, 150분으로 나타나 페놀 농도에 비례하여 처리시간이 증가하는 것으로 나타났다. 반면 COD의 경우 페놀 분해보다 처리시간이 느려지는 특성을 보였다. 페놀 농도가 12.5 mg/l의 경우 99% COD 제거에 90분이 소요되며, 25 mg/l의 경우 210분이 소요되었으며, 50 mg/l와 100 mg/l의 경우 300분 이상의 시간이 필요할 것으로 판단되었다.

페놀 분해에 비교해 느린 COD 제거는 페놀이 바로 무기질화 되지 않고 여러 가지 중간생성물 등으로 전환된 후 무기질화되기 때문인 것으로 사료되었다.<sup>31)</sup>

#### IV. 결 론

본 연구는 인체에 대한 유해성이 높은 페놀의 처리를 위한 전기-펜톤 공정의 적용가능성을 고찰한 결과 다음의 결과를 얻었다.

1. 전류 증가에 따라 과산화수소 생성량이 증가되었으나 최적 값 이상의 전류에서는 증가량이 둔화되었다. 페놀의 COD 제거도 같은 경향을 보였으며 최적 전류는 2 A인 것으로 나타났다.
2. NaCl, KCl 및 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 첨가하여 페놀의 COD 분해에 미치는 전해질의 영향에 대해 고찰한 결과 페놀의 COD 농도 변화는 NaCl > KCl >> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 나타나 Cl<sup>-</sup>이 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>보다 성능이 우수한 것으로 나타났다. 같은 Cl<sup>-</sup> 중에서 NaCl이 KCl 보다 우수한 것으로 나타났다. 펜톤 공정의 경우 염소는 반응을 저해하지만, 전기분해 반응의 경우 산화제 생성으로 반응을 촉진시키는데, 전기-펜톤 공정에서는 전기분해 반응이 주반응이므로 염소의 촉진 반응이 우세한 것으

로 사료되었다.

3. 2 g/l 이상의 NaCl 농도에서는 과산화수소 농도 증가량이 둔화되었으며, NaCl 농도가 1 g/l에서 2 g/l로 증가하면서 초기반응속도가 증가하였고, 반응종결농도도 감소하였다. 그러나 2 g/l 이상의 NaCl 농도에서는 COD 값이 비슷하여 최적 NaCl 농도는 2 g/l로 나타났다. 최적의 Fe<sup>2+</sup> 농도는 0.5 mM로 생각되었다.

4. 공기공급량이 증가하면서 과산화수소 생성농도가 높아지고 COD 제거율도 높아졌으나 그 효과는 크지 않았고 최적 공기공급량은 1 l/min으로 나타났다. 페놀 농도 증가에 따라 페놀의 처리시간이 비례하여 증가하는 것으로 나타났다. COD의 경우 페놀 분해보다 처리시간이 느려지는 특성을 보였다.

#### 참고문헌

1. Prpich, G. P., Daugulis, A. J. : Biodegradation of a phenolic mixture in a solid-liquid two-phase partitioning bioreactor. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **72**, 607-615, 2006.
2. Gisi, D., Stucki, G., Hanselmann, K. W. : Biodegradation of the pesticide 4,6-dinitro-ortho-cresol by microorganisms in batch cultures and in fixed-bed column reactors. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **48**, 441-448, 1997.
3. Yang, R. D., Humphrey, A. E. : Dynamic and steady state studies of phenol biodegradation in pure and mixed cultures. *Biotechnology and Bioengineering*, **17**, 1211-1235, 1975.
4. Song, H. I., Kim, J. O. : Characterization of biological treatment by an isolated phenol-degrading bacterium. *Korean Journal of Environmental Health Society*, **24**(3), 54-62, 1998.
5. Kim, W. G., Lee, S. M. : Phenol removal using horseradish peroxidase(HRP)-mediated polymerization reaction in saturated porous media. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **30**(10), 984-991, 2008.
6. Yang, H. Y., Petrov, S., Hgan, D. H. : The oxidative degradation of phenol by electron beam accelerator. *Hwahak Konghak*, **38**(1), 80-85, 2000.
7. Park, D. I., Choi, S. G., Kim, J. W. : Anaerobic degradation of inhibitory organics using fluidized bed reactor-increase of phenol loading rate-. *Korean Journal of Environmental Health Society*, **24**(2), 57-67, 1998.
8. Anh, J. H., Cho, W. S., Gee, C. S., Bae, W. K., Lee, M. K. : Effect of catalyst and pH on degradation of sewage sludge in wet air oxidation. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **26**(10), 1086-1092, 2004.
9. Bae, H. J., Kim, Y. G., Chung, M. H. : A study on removal of phenol and by-product by ozone, ozone/

- hydrogen peroxide and ozone/granular activated carbon. *Korean Journal of Environmental Health Society*, **23**(3), 121-129, 1997.
10. Kim, S. I., Yun, Y. J., Nah, J. W. : The effect of electrode material and catalyst for the oxidation of phenol. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **12**(8), 864-867, 2001.
  11. Qiang, Z., Chang, J. H., Huang, C. P. : Electrochemical regeneration of Fe<sup>2+</sup> in Fenton oxidation process. *Water Research*, **37**, 1308-1319, 2003.
  12. Brillas, E., Cassado, J. : Aniline degradation by electro-Fenton and peroxi-coagulation process using a flow reactor for wastewater treatment. *Chemosphere*, **47**, 241-248, 2002.
  13. APH-AWWA-WPCE : Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th Ed., APHA, Washington D.C., 1995.
  14. Park, Y. S. : Decolorization of Rhodamine B using Ru-graphite electrode. *Journal of the Environmental Sciences*, **17**(5), 547-553, 2008.
  15. Li, X. Y., Cui, Y. H., Feng, Y. J., Xie, Z. M., Gu, J. D. : Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. *Water Research*, **39**, 1972-1981, 2005.
  16. Kim, D. S., Park, Y. S. : Hydrogen peroxide generation of DSA for electro-Fenton reaction and removal of Rhodamine B. *Korean Journal of Environmental Health*, **34**(2), 175-182, 2008.
  17. Maehara, S., Taneda, M., Kusakabe, K. : Catalytic synthesis of hydrogen peroxide in microreactors. *Chemical Engineering Research and Design*, **86**(4), 410-415, 2008.
  18. Chen, F. Ma, W., He, J., Zhao, J. : Fenton degradation of Malachite Green catalyzed by aromatic additives. *The Journal of Physical Chemistry A*, **106**, 9485-9490, 2002.
  19. Daneshvar, N., Aber, S., Vatanpour, V., Rsoulifard, H. : Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: influence of operational parameters. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **615**, 165-174, 2008.
  20. Laat, J. D., Le, G. T., Legube, B. : A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic compounds by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chemosphere*, **55**, 715-723, 2004.
  21. Kiwi, J., Lopez, A., Nadochenko, V. : Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger(Cl<sup>-</sup>). *Environmental Science and Technology*, **34**, 2162-2168, 2000.
  22. Lipcznska-Kochany, E., Sprah, G., Harms, S., : Influence of some groundwater and surface waters on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction. *Chemosphere*, **30**, 9-20, 1995.
  23. Tang, W. Z., Huang, C. P. : 2,4-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Environmental Technology*, **17**, 1371-1378, 1996.
  24. Comninellis, C., Nerini, A. : Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, **25**, 23-28, 1995.
  25. Wang, A., Qu, J., Ru, J., Liu, H., Ge, J. : Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode. *Dyes and Pigments*, **65**, 227-233, 2005.
  26. Qiang, Z., Chang, J. H., Huang, C. P. : Electrochemical regeneration of Fe<sup>2+</sup> in Fenton oxidation processes. *Water Research*, **37**, 1308-1319, 2003.
  27. Ting, W. P., Lu, M. C., Huang, Y. H. : The reactor design and comparison of Fenton, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes for mineralization of benzene sulfonic acid (BSA). *Journal of Hazardous Materials*, **156**, 421-427, 2008.
  28. Drogui, P., Elmaleh, S., Rumeau, M., Bernard, C. and Rambaud, A. : Oxidizing and disinfecting by hydrogen peroxide produced in a two-electrode cell. *Water Research*, **35**(13), 3235-3241, 2001.
  29. Flox, C., Ammar, S., Arias, C., Brillas, E., Viridiana, A., Zavala, V. V., Abdelhedi, R. : Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium. *Applied Catalysis B: Environmental*, **67**, 93-104, 2006.
  30. Wang, C. T., Hu, J. L., Chou, W. L., Kuo, Y. M. : Removal of color from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathodes. *Journal of Hazardous Material*, **152**(2), 601-606, 2008.
  31. Pimentel, M., Oturan, N., Dezotti, M., Oturan, M. A. : Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. *Applied Catalysis B: Environmental*, **83**, 140-149, 2008.